



TITLE:

# 木材の炭化处理と2・3の物性

AUTHOR(S):

金川, 靖; 山田, 正

---

CITATION:

金川, 靖 ...[et al]. 木材の炭化处理と2・3の物性. 木材研究: 京都大学木材研究所報告 1968, 45: 46-51

ISSUE DATE:

1968-12

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/53033>

RIGHT:

## 木材の炭化処理と2・3の物性

金 川 靖\*・山 田 正\*

Yasushi KANAGAWA\* and Tadashi YAMADA\* : The Carbonization of Wood and Some Physical Properties

### 1. 緒 言

木材—水系の吸着機構は主として木材の主要3成分（セルロース，ヘミセルロース，リグニン）のOH基と水分子間に働く水素結合によるとされている。また，木材の諸性質が含水率に大きく影響を受けることから，木材の吸湿性・物理的性質を理解するうえでOH基の状態を知ることが重要なことである。

宮部<sup>1)</sup>は炭化コルクでは吸湿ヒステレンスが認められぬことを示し，梶田ら<sup>2)</sup>および屋代<sup>3)</sup>は熱処理材の吸湿性を研究し，処理温度が高いほど処理時間が長いほど吸着量は低下すると報告している。したがって熱処理が木材の吸着機構に大きな影響をおよぼすと考えられる。本報では400℃の熱処理が木材のOH基および内部構造に対してどのような変化を与えるかを吸着量，I. R. スペクトルおよび誘電損失 ( $\tan \delta$ ) から検討した。

### 2. 試 料

実験に用いた試料は20℃45% R. H. の恒温室に長期間放置したヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) の辺材を400℃（表示温度）の電気炉中で排気しながら加熱して得られた。試料の調整の際，処理効果の目安として重量減少率を用いたが，同一処理時間での重量減少率のバラツキは相当大きく，再現性は悪かった。これは熱処理によつて起こる熱分解は徐々に進む反応ではなく，何らかの触媒作用によつて急激に進む反応であるためであろう。

以下の実験に用いた試料の処理時間と重量減少率との関係をTable 1に示す。

Table 1. Specimen condition. (treating temperature : 400℃)

treating time (hour)	un- treated	2	3	4	6
weight loss (%)	0	19.1	42.7	75.0	76.2

### 3. 実 験 結 果

#### 3—1 I. R. スペクトル

木材構成成分および内部構造の変化を知るためKBr錠剤法により絶乾状態の試料（約100メッシュ）のI. R. スペクトルを求めた (Fig. 1)。十分炭化の進んだもの（重量減少率42.7

\* 木材物理部門 (Division of Wood Physics)

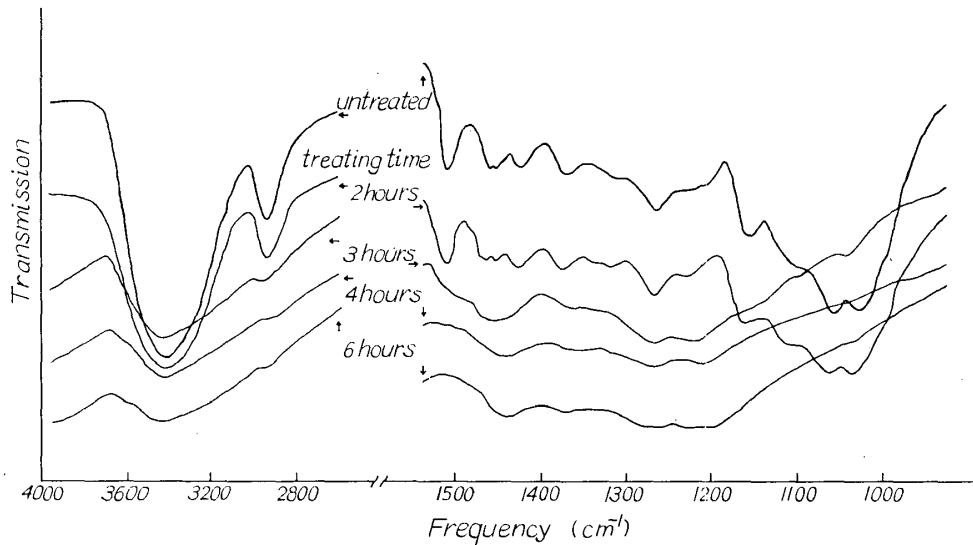


Fig. 1. Influence of heat treatment at 400°C on infrared spectra of Hinoki wood.

%以上)では透過度が悪く散乱の影響が大きいため定量はまったく不可能であるがスペクトルの形から定性的には明らかな傾向が認められた。

OH 基の伸縮振動による吸収バンド ( $3600\sim3200\text{cm}^{-1}$ ) は処理時間が長くなるほどピークは浅く広くなる。CH 伸縮振動 ( $2900\text{cm}^{-1}$  附近), リグニン ( $1500\text{cm}^{-1}$  付近) に帰属する吸収

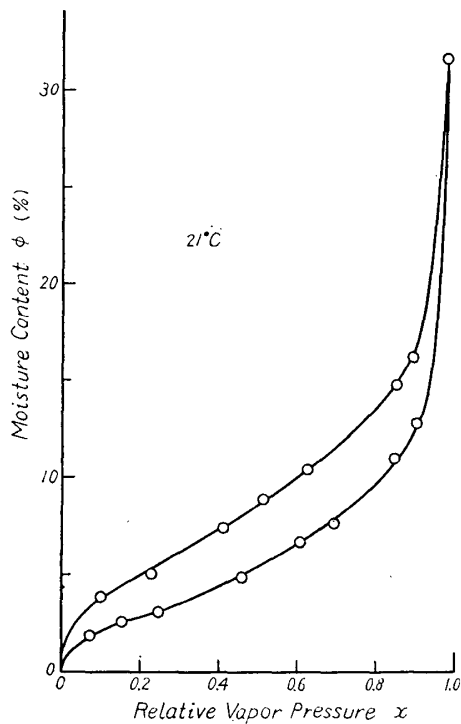


Fig. 2. Sorption isotherm of untreated HINOKI wood.

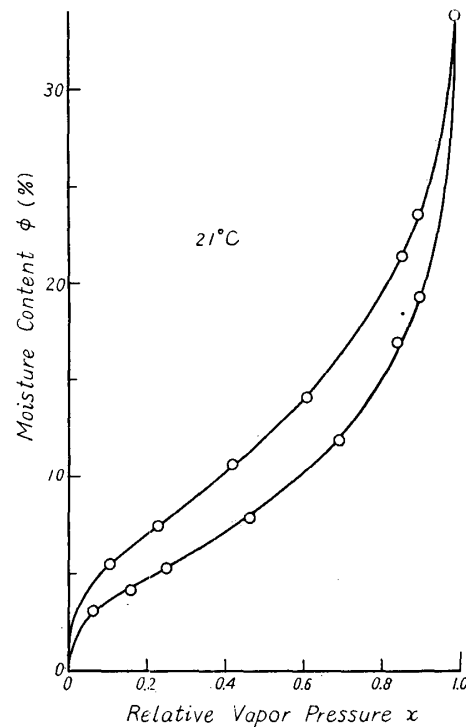


Fig. 3. Sorption isotherm of heat treated HINOKI wood at 400°C.  
(treating time : 2 hours)

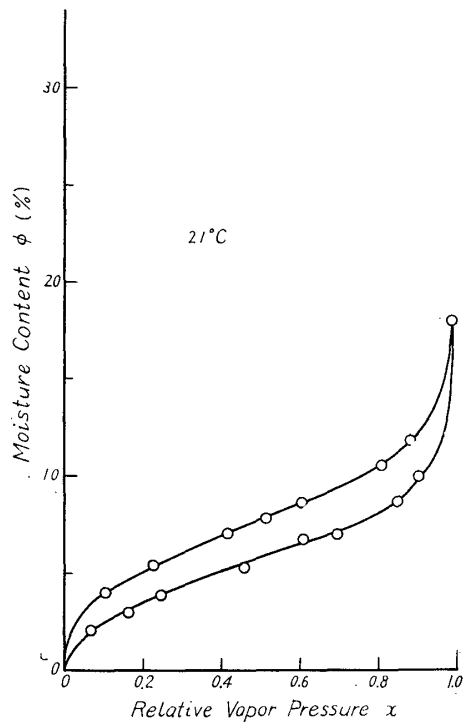


Fig. 4. Sorption isotherm of heat treated HINOKI wood at 400°C.  
(treating time : 3 hours)

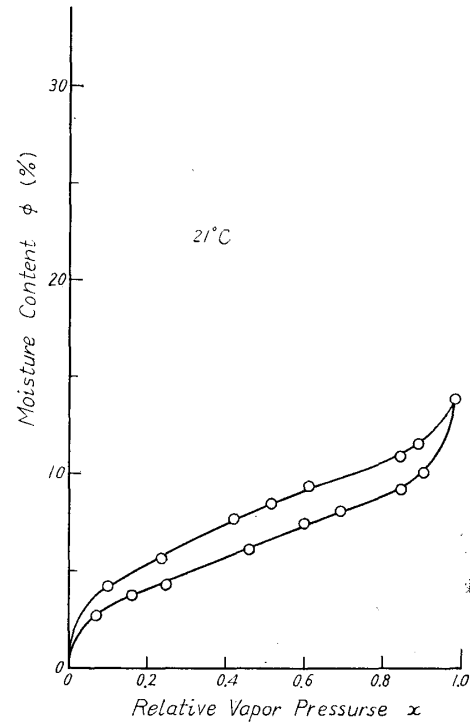


Fig. 5. Sorption isotherm of heat treated HINOKI wood at 400°C.  
(treating time : 4 hours)

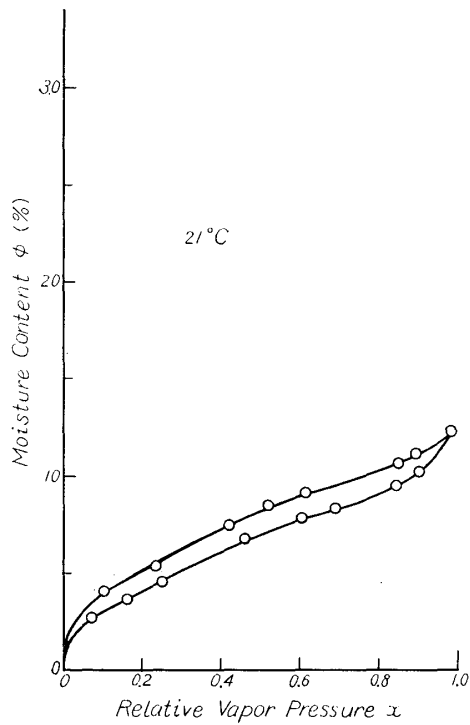


Fig. 6. Sorption isotherm of heat treated HINOKI wood at 400°C.  
(treating time : 6 hours)

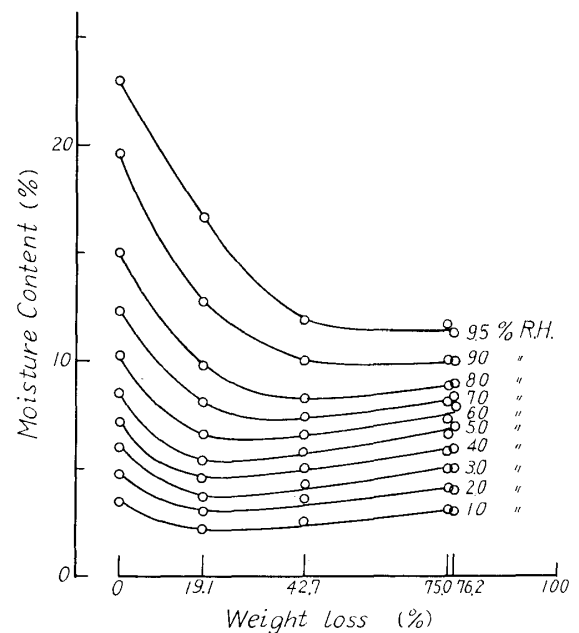


Fig. 7. Influence of heat treatment at 400°C on adsorption.

バンドおよび結晶性バンド ( $1200\sim1000\text{cm}^{-1}$ ) については処理時間2時間までと3時間以上の2つのグループに分けられる。2時間処理試料は無処理のものとほとんど差はなく、CH伸縮振動による吸収がわずかに広がっている。後のグループのものでは、無処理のものに比べCH伸縮振動の吸収が非常に弱いながらもつきりと認められるのに対し、リグニンの吸収バンドおよび結晶性バンドはほとんど認められない。

### 3-2 吸着等温線

吸着量の測定は粉体試料を用いて真空系内で行なった。水蒸気の規制は種々の濃度の硫酸水溶液で行ない、試料の重量変化は石英スプリングの伸びから得た。また、 $10^{-3}\text{mmHg}$ 以上に排気し寒剤（氷＋食塩）でトラップを冷却して水分を取り除き恒量に達したときの重量を基準とすべき絶乾重量として含水率を計算した。各処理試料の吸着等温線をFig. 2～6に示す。この結果Fig. 7に示すように処理時間が長くなるほど吸着量は低下せず、2時間処理のもので最小となる。しかし、98% R. H. では処理時間の長いもののほど低い吸着量を示した。

### 3-3 誘電損失 ( $\tan \delta$ ) および誘電率

吸着実験と同様の粉体試料を用い、広域誘電体損測定装置によつて  $\tan \delta$  および誘電率を測定し、 $100\text{ c/s}\sim300\text{ kc/s}$  にわたるスペクトルを求めた (Fig. 8, 9)。測定温度は約  $-65^\circ\text{C}$  である。 $\tan \delta$  の数キロサイクルに現れるピークは、堤ら<sup>4)</sup>の報告から木材内部のOH基の双極子モーメントによる配向分極であると考えてよい。 $\tan \delta$  のピークの値は処理が進むほど低下し、次第にピークは低周波側にずれていく。このズレは測定温度のバラツキおよび処理によるリグニンの変化によるものと思われる。誘電率は周波数が高いほど低下する。また、処理によつて単調な減少を示さなかつたがはつきりした傾向を認めるには至らなかつた。

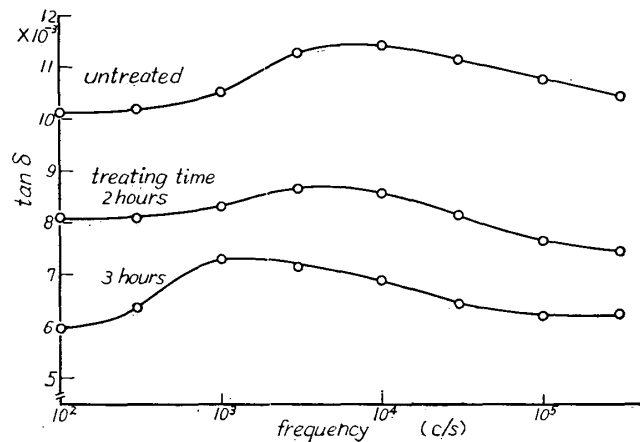


Fig. 8. Influence of heat treatment at  $400^\circ\text{C}$  on  $\tan \delta$ .

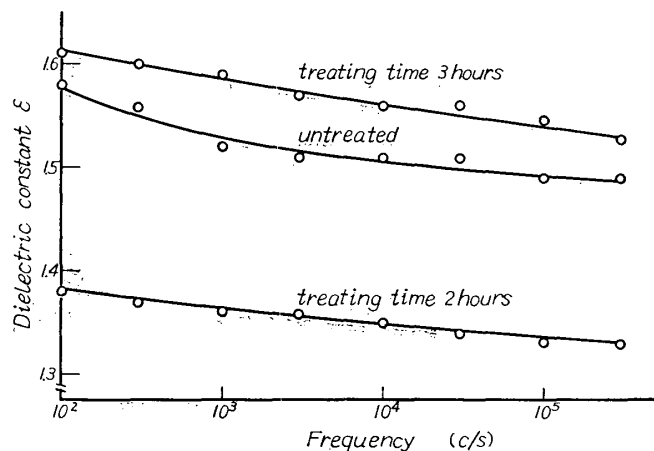


Fig. 9. Influence of heat treatment at  $400^\circ\text{C}$  on dielectric constant  $\epsilon$ .

## 4. 考 察

I. R. スペクトル等から炭化過程は次のようであらうと推測できる。2時間処理では I. R.

スペクトルの変化はほとんどない。したがって CLARK<sup>5)</sup> のX線的研究 (400°F 4.5 時間の熱処理によつて結晶領域は維織方向に多く分布し、かつその量も増加する) から、2 時間処理試料では熱処理によつて結晶領域が増加し、次第にヘミセルロースの角質化および分解が始まる状態にある。2~3 時間処理の間で急激な熱分解が起こり、リグニンの分解とセルロースの結晶領域の崩壊が起こる。この時期にはヘミセルロースはほぼ分解が終了しているであろう。3 時間処理ですでにリグニンおよび結晶領域がほとんど認められない。400°C の熱処理によつて次第に無定形の炭素に近づくと思われるが、6 時間処理試料でも 2900cm<sup>-1</sup> 付近の CH 伸縮振動の吸収が認められることからまだ完全に炭化されていない。完全に炭化した試料では、さらにヒステレシスの巾が小さくなるものと思われる。Fig. 7 に示したように 2 時間処理によつて吸着量は最小となるが、これは OH 基ばかりでなくリグニン・結晶領域の変化と密接な関係がある。熱処理の初期 (~2 時間) で吸着量が低下するのは吸湿性の高いヘミセルロースの分解と結晶領域の増加に伴う吸着一次面の減少によるものと考えられる。以後の吸着量の増加は

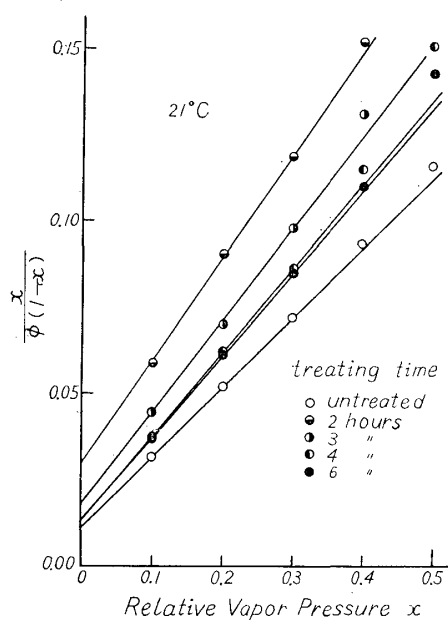


Fig. 10.  $\frac{x}{\phi(1-x)}$  vs.  $x$ .

リグニンの分解による木材内部構造の拘束の減少、結晶領域の崩壊による吸着一次面の増加および OH 基の自由度の増大 ( $\tan \delta$  の低下) によると思われる。得られた吸着等温線に山田、梶田の吸着式<sup>6)</sup>を適用 (Fig. 10) し、式中の定数 (吸着一次面  $V_m$  と吸着エネルギーに關係する  $C$ ) の変化を Table 2 に示す。KOLLMANN<sup>7)</sup> はホロセルロースと木材の  $\tan \delta$  のスペクトルはほとんど変わらず、最大値はわずかに低下し、リグニンを除くとピークがわずかに低周波側にずれることを示して

Table 2. Constants in the sorption equation by YAMADA and KAJITA.

weight loss (%)	0	19.1	42.7	75.0	76.2
C	19.1	10.0	15.0	19.2	20.0
$V_m$	4.76	3.34	3.71	4.00	4.17

いる。したがって熱処理による  $\tan \delta$  の低下はヘミセルロース、リグニンの分解に原因するものより、セルロースの OH 基自体の変化によるものが支配的であると考えられる。

## 5. 結 論

400°C 熱処理の各段階の試料について I. R. スペクトル、吸着等温線、誘電損失および誘電率の測定の結果次の結論を得た。

- 1) 処理時間とともに OH 基の伸縮振動に帰属する 3600~3200cm<sup>-1</sup> の吸収は次第に弱くなり、OH 基が減少しているのを示している。
- 2) 400°C の熱処理では、2~3 時間の間にリグニンおよび結晶領域の分解が急速に進む。

3時間の処理でこの2つはほとんど消滅するものと思われる。

3) Fig. 7 に示すように2時間処理（重量減少率19.1%）で吸着量は最小値を示す。したがって吸着量はOH基の量だけでは決まらず、リグニンおよび結晶領域の影響が相当大きいものと思われる。

4) 誘電損失 ( $\tan \delta$ ) は処理が進むにつれて低下する。

### Summary

It seems that the heat treatment gives a considerable influence on physical properties and structure of wood. In this paper, the effect of the heat treatment at 400°C (carbonization) on hygroscopicity of HINOKI wood was discussed from infrared spectrum, sorption isotherm and dielectric properties.

The results obtained are as follows :

- 1) As the wood samples were heated, the intensity of the band assigned to the stretching of OH-group ( $3600\sim3200\text{cm}^{-1}$ ) decreased gradually.
- 2) On the heat treatment at 400°C, lignin and crystalline region rapidly degraded within 2~3 hours and as for the sample heated for 3 hours the above two components are scarcely recognized. (See Fig. 1)
- 3) As shown in Fig. 7, the minimum value of adsorption is found in 2 hours treated sample.
- 4) The value of dielectric loss tangent ( $\tan \delta$ ) decreased with progressing of the time.

### 文 献

- 1) 宮部 宏, 早大理工学研報, **1**, 1 (1944).
- 2) 梶田 茂, 他3名, 木材誌, **7**, 34 (1961).
- 3) 屋代 真, 木材誌, **14**, 155 (1968).
- 4) 堤 寿一, 渡辺治人, 木材誌, **11**, 232 (1965).
- 5) CLARK, G. L. and J. A. HOWSMON, Ind. Eng. Chem., **38**, 1257 (1946).
- 6) 山田 正, 梶田 茂, 科学, **23**, 312 (1953).
- 7) KOLLMANN, F., Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe, **Band 1**, 532, Berlin, Springer-Verlag(1951).